

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 400 283
A2

= US 5.011.892

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90104966.8

(51) Int. Cl. 5: C08F 283/06, A61L 15/00

(22) Anmeldetag: 16.03.90

(30) Priorität: 07.04.89 DE 3911433

(71) Anmelder: CASSELLA Aktiengesellschaft
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.12.90 Patentblatt 90/49

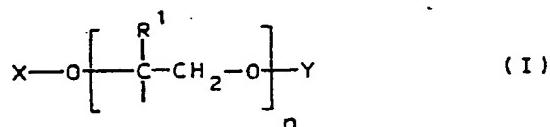
(72) Erfinder: Engelhardt, Friedrich, Dr.
Hünfelder Strasse 20
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)
Erfinder: Riegel, Ulrich
Stelnäckerstrasse 6
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

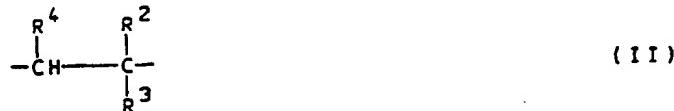
(73) Vertreter: Urbach, Hans-Georg, Dr. et al
Hanauer Landstrasse 526
D-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(54) Hydrophile quellfähige Ppropfpolymerisate, deren Herstellung und Verwendung.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellbare Ppropfpolymerisate, die in statistischer Verteilung zu 0,5 bis 20 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I



79 bis 99 Gew.% aus einer saure Gruppe enthaltenden Resten der allgemeinen Formel II

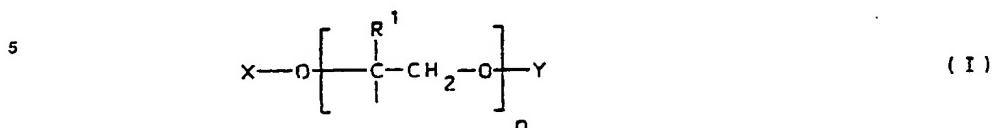


und 0,1 bis 2 Gew.% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, wobei die Reste X, Y, R¹ bis R⁴ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und die als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Lösungen verwendet werden.

EP 0 400 283 A2

Hydrophile quellfähige Ppropfpolymerisate, der n Herstellung und Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellbare Ppropfpolymerisate, die in statistischer Verteilung zu 0,5 bis 20 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I



10 zu 79 bis 99 Gew.% aus einer saure Gruppe enthaltenden Resten der allgemeinen Formel II



20 und zu 0,1 bis 2 Gew.% aus Resten eines Vernetzers, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, wobei
 X (C_{11} - C_{22})-Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Y.
 Y COCH_3 , CH_2COOR^2 , $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.



30 COOR², $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COOR}^2$, CO- $\overset{\text{I}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-}$.

SO₃H oder



40 n 2 bis 300,
 R¹ Wasserstoff oder Methyl,
 R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 R³ die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe, die gegebenenfalls mit Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verestert sein kann, oder eine Gruppe der Formel



50 worin R⁷ für die Sulfonylgruppe oder die Phosphonylgruppe steht.
 R⁴ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die Carboxylgruppe bedeuten.
 sowie ihre Herstellung und Verwendung als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Lösungen, zum

Beispiel In Hygieneartikeln, zur Bodenverbesserung oder als Filtrationshilfsmittel.

Quellbare Polymere, die wässrige Lösungen absorbieren, werden für die Herstellung von Tampons, Windeln, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln sowie als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau verwendet.

5 Zu bekannten Absorptionsharzen dieses Typs gehören vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid, Hydrolysate von Stärke-Acrylnitril-Pfropfcopolymeren oder teilweise vernetzte Polyacrylsäuresalze.

Diese bekannten Polymerisate zeigen durchweg Nachteile, insbesondere bei der Absorption wässriger Elektrolytlösung sowie Blut und Urin.

10 Bei hohem Absorptionsvermögen werden nach dem derzeitigen Stand der Technik zu geringe Gelfestigkeiten der gequollenen Polymerpartikel erreicht. Es bilden sich klebrige Massen, welche die Saugfähigkeit der damit hergestellten Produkte verschlechtern.

15 Es ist bekannt, daß durch Erhöhung der Vernetzungsdichte die Gelfestigkeit sowie die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme erhöht werden kann, dadurch jedoch gleichzeitig die Absorptionskapazität herabgesetzt wird. Diese Vorgehensweise ist insofern unerwünscht als die Absorptionskapazität die wichtigste Eigenschaft des Polymeren ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, modifizierte, Polymere, die wässrige Lösungen absorbieren, bereitzustellen, welche eine hohe Absorptionsrate aufweisen und dabei im gequollenen Zustand nicht klebende Hydrogelpartikel hoher Gelfestigkeit bilden.

20 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß das gewünschte Eigenschaftsprofil durch die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate erreicht wird, da deren makromolekulares Netzwerk physikalisch eine Erhöhung der Gelfestigkeit oder Gelstärke des gequollenen Polymeren sowie eine verbesserte Elektrolyttoleranz bewirkt.

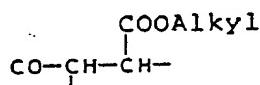
25 Bevorzugte erfindungsgemäße Produkte bestehen zu 0,5 bis 15 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I, 84 bis 99 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel II und 0,1 bis 1,8 Gew.% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind.

30 Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Produkte bestehen zu 1 bis 10,5 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I, 88 bis 98,5 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel II und 0,3 bis 1,5 Gew.% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind.

35 In den erfindungsgemäßen Pfropfcopolymerisaten können die Reste der allgemeinen Formel I alle exakt die gleiche Struktur haben, sie können sich jedoch auch hinsichtlich des Restes R' und/oder der Zahl n voneinander unterscheiden. So können sich bezüglich R' Wasserstoff und Methyl in statistischer Weise abwechseln, es können aber auch größere Polymerabschnitte aufeinander folgen, in denen R' jeweils nur Wasserstoff oder nur Methyl bedeutet.

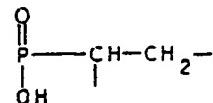
Für X stehendes Aryl hat bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffatome und bedeutet besonders bevorzugt Phenyl, tert.-Butyl-phenyl und Nonylphenyl. Für X stehendes Aralkyl hat bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffatome im Aryl- und 1 bis 22 Kohlenstoffatome im Alkylrest.

40 Die Alkylgruppe des für Y stehenden Restes



hat bevorzugt 1 bis 22 Kohlenstoffatome.
Y bedeutet bevorzugt COCH_3 , CH_2COOR^2 , $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, COOR^2 , $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COOR}^2$ und

50



55

In den Resten der allgemeinen Formel II bedeutet R^2 bevorzugt Wasserstoff oder Methyl. R^3 steht bevorzugt für die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe oder die Phosphonylgruppe. Besonders bevorzugt ist die Carboxylgruppe. R^4 bedeutet t bevorzugt Wasserstoff.

Die genannten vernetzenden Strukturen können sich von allen geeigneten Monomeren mit mindestens zwei oder finisch ungesättigten Doppelbindungen ableiten.

Geeignete Monomere sind beispielsweise Verbindungen, die mindestens zwei Alkenylgruppen, zum Beispiel Vinyl oder Allyl, oder mindestens zwei Alkenoylgruppen, zum Beispiel Acrylat oder Methacrylat, enthalten.

Bevorzugt leiten sich die vernetzenden Strukturen von Monomeren ab, die 2, 3 oder 4 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten.

Besonders bevorzugt leiten sich die vernetzenden Strukturen von Trimethylolpropantriacylat, Tetraallyloxyethan oder Methylenbisacrylamid ab.

Weitere vernetzende Strukturen können erhalten werden durch Zusatz von mehrfunktionellen Epoxiden, wie z.B. Ethylenglykoldiglycidylether oder cycloaliphatischem Diepoxid.

Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Ppropfpolymerisate sind solche, in denen mehrere der oben genannten bevorzugten oder besonders bevorzugten Merkmale enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Ppropfpolymerisate können durch bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden 15-50%ige wässrige Lösungen der Comonomeren mit bekannten geeigneten Katalysatorsystemen ohne mechanische Durchmischung unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrishen Effektes (Bios Final Rep. 363.22; Makromol. Chem. 1, 169 (1947)) polymerisiert.

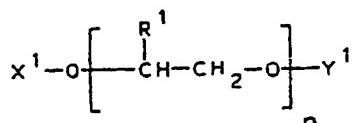
Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0°C und 130°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100 °C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, z.B. organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Methyl-ethyl-keton-peroxid, Cumol-hydroperoxid, Azoverbindungen wie Azo-dioxid, iso-butyro-nitril sowie anorganische Peroxiverbindungen wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit, und Eisen-II-Sulfat oder Redoxsysteme, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren, enthalten, wie z.B. Mannichaddukte aus insäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren, enthalten, wie z.B. Mannichaddukte aus Sulfinsäure, Aldehyden und Aminoverbindungen, wie sie in der deutschen Patentschrift 1301566 beschrieben sind. Pro 100 g Gesamtmonomeren werden in der Regel 0.03 bis 2 g des Polymerisationsinitiators eingesetzt.

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich von 50-130°C, vorzugsweise 70-100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Die auf diesem Wege hergestellten, in Form wässriger Gallerten vorliegenden erfindungsgemäßen Copolymerisate können nach mechanischer Zerkleinerung mit geeigneten Apparaten durch bekannte Trocknungsverfahren in fester Form erhalten werden und zum Einsatz gelangen.

Zweckmäßigerweise werden somit erfindungsgemäße Ppropfpolymerisate erhalten, wenn 0.5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 0.5 bis 15, insbesondere 1 bis 10.5 Gew.%, einer Polyalkylenoxidverbindung der allgemeinen Formel Ia



(Ia)

oder gegebenenfalls ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsalz davon, 50 79 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 84 bis 99, insbesondere 88 bis 98.5 Gew.%, einer ungesättigten Säure der allgemeinen Formel IIa

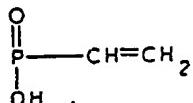


(IIa)

oder ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsatz davon und 0,1 bis 2 Gew.%, vorzugsw iste 0,1 bis 1,8, insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.%, eines Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigt n Dopp lb-indungen, wob i

- 5 X¹ (C₁-C₂₂)-Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Y,
 Y¹ COCH₃, CH₂COOR², COCH₂CH₂COOH, CO-CH=CH-COOAlkyl, COOR², CH₂COCH₂COOR², CO-CH=CH₂, SO₃H oder

10



und die Reste R¹ bis R⁴ und die Zahl n die oben genannten Bedeutungen haben, unter den Bedingungen der Gelpolymerisation umgesetzt werden.

15 Die Polyalkylenoxidverbindungen der allgemeinen Formel Ia können durch bekannte Umsetzungsreaktionen von Verbindungen mit reaktiven Gruppen, wie Anhydride, Säurechloride, Halogencarbonsäuren oder deren Estern oder Halogen sulfonsäuren und Polyalkylenoxiden erhalten werden.

Bevorzugte Polyalkylenoxide sind Polypropylen- und Polyethylenoxide, Co- oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Oxethylate, Oxpropylate oder Oxethyloxypropylate von aliphatischen C₁ bis C₂₂ Alkylalkoholen, Phenol, tert. Butylphenol oder Nonylphenol.

20 Bevorzugte Reagenzien zum Endverschluß der Polymerkette sind Chloracetessigsäure und deren Ester, Chlorameisensäure und deren Ester, Vinylphosphonsäuremono- und Dichlorid, Bernsteinsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Monochloressigsäure.

25 Die Monomeren der Formel IIa sind bekannte Verbindungen, wie zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure und Vinylphosphonsäure sowie deren Halbester.

Die als Vernetzer eingesetzten polyolefinischen Monomere sind gängige Produkte. Beispiele sind Bisacrylamidoessigsäure, Trimethylolpropantriacrylat, Tetraallyloxyethan, Methylenbisacrylamid.

30 Die erfindungsgemäß Ppropfpolymerate eignen sich hervorragend als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Lösungen, so daß sie vorteilhaft als wasserzurückhaltendes Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau, als Filtrationshilfsmittel und besonders als saugfähige Komponente in Hygieneartikeln wie Windeln, Tampons oder Damenbinden eingesetzt werden können.

35 Die folgenden Beispiele 1 bis 13 veranschaulichen die Herstellung erfindungsgemäß Ppropfpolymerate.

Beispiel 1:

40 In einen durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethyleneimer mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 4920 g entsalztes Wasser vorgelegt, 1493 g Natriumbicarbonat darin dispergiert und langsam 1910 g Acrylsäure so zudosiert, daß ein Überschäumen der Reaktionslösung vermieden wird, und wobei sich diese auf eine Temperatur von ca. 12 - 10°C abkühlt. Es werden nun 40 g des als triacylat, gelöst in 20 g eines Polyglykolethers auf Basis eines synthetischen C₁₂-C₁₅-Oxoalkohols mit 13

45 Steinau) und 30 g eines cycloaliphatischen Epoxids (DIEPOXID der Firma DEGUSSA AG) zugegeben. Bei einer Temperatur von 10 - 12°C werden die Initiatoren, ein Redoxsystem, bestehend aus 2,2 g 2,2 - Azobisisamidinopropan-Dihydrochlorid, gelöst in 20 g Wasser, 4,4 g Kaliumperoxidisulfat, gelöst in 170 g Wasser, und 6 g Natriumpyrosulfit, gelöst in 120 g Wasser, nacheinander zugegeben und gut verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 85°C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Dieses wird anschließend mechanisch zerkleinert, bei Temperaturen über 80°C getrocknet und gemahlen.

50 Das vorstehend beschriebene Produkt wurde in herkömmlicher Weise in eine Babywindel eingearbeitet und zeichnete sich hier durch eine besonders gute Flüssigkeitsretention aus.

Herstellung der Ppropfgrundlage:

Beispiel a:

In 312 g eines Blockcopolymeren aus 1.03 mol Propylenoxid und 0.91 mol Ethylenoxid mit der OH-Zahl 36, werden unter Rühren bei Raumtemperatur 20.0 g Bernsteinsäureanhydrid eingetragen und diese 5 Mischung unter Rühren auf 80°C erhitzt. Das Bernsteinsäureanhydrid löst sich dabei unter schwach exothermer Reaktion auf, es entsteht eine klare farblose Lösung.

Beispiel b:

10 In einem Vierhalskolben mit Azeotropaufsatz und Stickstoffeinleitung werden 1010 g (0.495 mol) Polypropylenglykol 2020 in 500 ml Toluol gelöst und entwässert, d.h. es wird 3 h azeotrop destilliert, wobei 43 g Wasser abgeschieden werden. Bei 105 - 110°C werden im Laufe von 30 min 112.5 g (1.1 mol) 15 Essigsäureanhydrid zugetropft. 2 h bei 105 - 110°C nachgerührt. Unter Wasserstrahlvakuum werden Toluol, Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid abdestilliert. Als Rückstand verbleiben 1020 g eines farblosen Öls.

Beispiel c:

20 4621 g (1.0 mol) eines Polyglykolethers auf Basis Nonylphenol mit 100 Ethylenoxideinheiten werden geschmolzen. Bei 90 -100°C werden 102 g (1.0 mol) Acetanhydrid zugetropft. 30 min gerührt und dann unter Wasserstrahlvakuum die entstandene Essigsäure abdestilliert. Es entsteht eine farblose Lösung, die bei Raumtemperatur zu einem festen Wachs erstarrt.

25

Beispiel d:

30 In einem Reaktionskolben werden 345 g eines Blockpolymeren aus 1.6 mol Propylenoxid und 0.2 mol Ethylenoxid mit der OH-Zahl 65 in 350 ml Essigsäureethylester gelöst, 40.5 g Triethylamin zugesetzt und langsam 37.8 g Monochloressigsäure zugegeben. Es wird 1 h nachgerührt, das Triethylammoniumchlorid abgesaugt und das Lösungsmittel unter Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Als Rückstand verbleiben 368 g eines farblosen Öls.

35

Beispiel e:

40 Umsetzung analog 1a) mit einem Copolymeren aus 0.35 mol Propylenoxid und 1.82 mol Ethylenoxid mit der OH-Zahl 17.

45

Beispiel f:

45 Umsetzung analog 1a) mit einem Copolymeren aus 1.6 mol Propylenoxid und 0.2 mol Ethylenoxid mit der OH-Zahl 65.

50

Beispiel g:

50 Umsetzung analog 1d) mit Nonylphenoloxethylat mit 30 Ethyleneinheiten und Chloracetessigsäureethylester.

55

Beispiel h:

55 Umsetzung analog 1d) mit Nonylphenoloxethylat mit 30 Ethyleneinheiten und Chlorameisensäure.

Beispiel 1:

Umsetzung analog 1d) mit einem Copolymeren aus 1,03 mol Propylenoxid und 0,91 mol Ethylenoxid mit der OH-Zahl 36 und Vinylphosphonsäuremonochlorid.

5

Beispiel k:

Umsetzung analog 1d) mit Polypropylenglykol 2020 und Monochloressigsäure.

10

Beispiel l:

Umsetzung analog 1c) mit tert.Butylphenoloxethylat mit 80 Ethylenoxideinheiten und Acetanhydrid.

15

Beispiel m:

Umsetzung analog 1d) mit Phenoloxethylat mit 15 Propylenoxideinheiten und Vinylphosphonsäuredichlorid.

20

Beispiel 2:

In einem 10 Liter-Kunststoffeimer werden 4419 g Eis und 1894 g Acrylsäure vorgelegt und langsam 1573 g NaOH 50%ig zudosiert, anschließend 100 g des als Ppropfgrundlage dienenden Umsetzungsproduktes gemäß Beispiel 1a, 6 g Methylenbisacrylamid dispergiert in 100 g Wasser und 10 g Rewopol V 2133 zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf 20°C eingestellt und anschließend mit den Initiatoren, ein Redoxsystem bestehend aus 6 g Kaliumperoxidisulfat, gelöst in 170 g Wasser, und 0,15 g Ascorbinsäure, gelöst in 120 g Wasser, versetzt und ohne Rühren stehen gelassen. Das durch Polymerisation entstehende Gel wird anschließend mechanisch zerkleinert, bei Temperaturen über 80°C getrocknet und gemahlen.

Beispiel 3:

In einem 10 Liter-Polyethylenbecken werden 5130 g entsalztes Wasser, 1888 g Acrylsäure und 50 g des als Ppropfgrundlage dienenden Umsetzungsproduktes gemäß Beispiel 1c) vorgelegt. Es werden 12 g Tetraallyloxyethan und 10 g REWOPOL V 2133 eingerührt. Nach Einstellen der Reaktionslösung auf 18-20°C werden die Initiatoren, 6 g Kaliumperoxidisulfat in 170 g Wasser und 0,2 g Ascorbinsäure in 20 g Wasser nacheinander zugegeben und das Reaktionsgefäß gut isoliert ohne Rühren stehen gelassen. Nach einsetzender Reaktion steigt die Temperatur bis auf ca. 90°C an, und es entsteht ein festes Gel. Dieses wird mechanisch durch einen Extruder zerkleinert, dem kontinuierlich 1540 g NaOH 50%ig zudosiert werden, wobei teilweise Verdampfung des Wassers erfolgt. Das flockige Polymer wird anschließend bei Temperaturen über 80°C endgetrocknet und gemahlen.

Weitere Beispiele zur Herstellung erfundungsgemäßer Ppropfpolymerivate gemäß der hier beschriebenen Beispiele 1 und 2 sind in folgender Tabelle zusammengefaßt. Die Mengenangaben bedeuten Gewichts% bezogen auf Gesamtmonomeranteil.

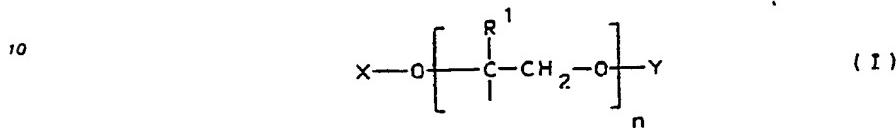
Folgende Abkürzungen werden benutzt:

- AS: Acrylsäure
- MAS: Methacrylsäure
- CTS: Crotonsäure
- VPS: Vinylphosphonsäure
- VPE: Vinylphosphonsäurehalbester
- AMP: 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure
- AMPP: 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure
- TMPTA: Trimethylolpropantriacylat
- TAE: Tetraallyloxyethan
- MBA: Methylenbisacrylamid

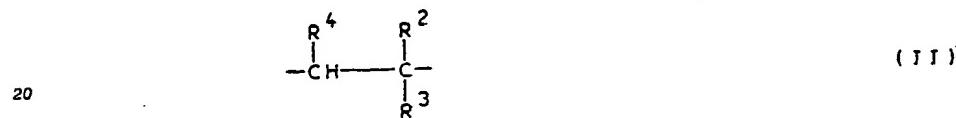
Beispiel	hergestellt analog Beispiel	AS		MAS		AMP		AMPP		VPS		VPE		CTS		Propgrundlage gemäß Beispiel		MBA		TMPTA		TAE		Neutralisationsgrad			
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)		
4	1	94,4													1e	5		0,6						45			
5	1	94,4													1f	5		0,6						45			
6	1	89,4													1g	10		0,6						45			
7	1	94,4													1h	5		0,8						45			
8	1	94,4													1i	5		0,6						45			
9	1	94,4													1k	5		0,6						45			
10	1	88,5													1l	10		1,5						70			
11	1	94,4													1m	5		0,6						45			
12	2	89,7													1c	10	0,3							75			
13	2	89,4													1c	10		0,6						78			
14	1	98,4													1c	1		0,6						45			
15	1	70,0	10,0	9,5											1c	10		0,5						48			
16	2	66,25	25,0	4,0											1c	5	0,25							45			
17	2	75,0	5,0	10,0											1c	5		0,5						60			
18	2	85,0	5,0	4,5											1c	3	0,4							70			
19	1	72,4	20,0	4,2											1c	4		1,0						80			
20	1	81,0	10,0												1c	5									36		
21	2	90,0													1c	1		0,4						25			
22	2	79,0	19,0	4,6											1c	3		1,0						40			
23	2	72,0	19,3												5,0	1c	8							48			
24	1	90,0													1,0									1,0			

Ansprüche

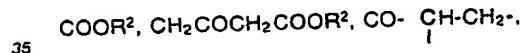
5 1. Hydrophile, quellbare Ppropfpolymerate, die in statistischer Verteilung zu 0,5 bis 20 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I



15 zu 79 bis 99 Gew.% aus einer saure Gruppe enthaltenden Resten der allgemeinen Formel II



25 und zu 0,1 bis 2 Gew.% aus Resten eines Vernetzers, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, wobei
 X ($\text{C}_{1\text{-}}\text{C}_{22}$)-Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Y,
 Y COCH_3 , CH_2COOR^2 , $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.



SO₃H oder

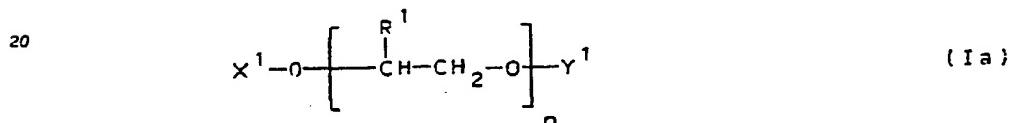


n 2 bis 300,
 45 R¹ Wasserstoff oder Methyl,
 R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 R³ die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe, die gegebenenfalls mit Alkanol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verestert sein kann, oder eine Gruppe der Formel

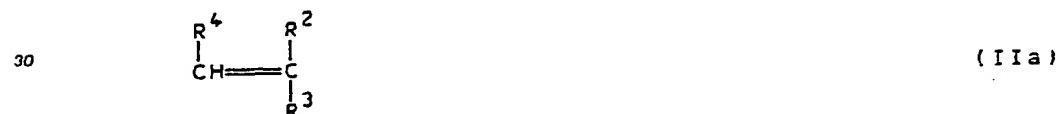


55 worin R⁷ für die Sulfonylgruppe oder die Phosphonylgruppe steht und R⁴ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder die Carboxylgruppe beduten.

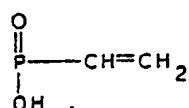
2. Ppropfpolymerisate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in statistischer Verteilung zu 1 bis 10,5 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I, zu 88 bis 98,5 Gew.% aus Resten der allgemeinen Form I II und zu 0,3 bis 1,5 Gew.% aus vernetzenden Strukturen bestehen.
3. Ppropfpolymerisate gemäß Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich die R ste 5 der allgemeinen Formel I hinsichtlich des Restes R¹ und/oder der Zahl n voneinander unterscheiden.
4. Ppropfpolymerisate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Resten der allgemeinen Formel II R² Wasserstoff oder Methyl, R³ die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe oder die Phosphonylgruppe und R⁴ Wasserstoff bedeuten.
5. Ppropfpolymerisate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 10 in den Resten der allgemeinen Formel II R³ die Carboxylgruppe bedeutet.
6. Ppropfpolymerisate nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich die vernetzenden Strukturen von Monomeren mit mindestens zwei Alkenylgruppen oder mindestens 15 zwei Alkenoylgruppen, insbesondere von Trimethylolpropantriacrylat, Tetraallyloxyethan oder Methylenbisacrylamid ableiten.
7. Verfahren zur Herstellung der in den Ansprüchen 1 bis 6 beanspruchten Ppropfpolymerisate, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 15, insbesondere 1 bis 10,5 Gew.%, einer Polyalkylenoxidverbindung der allgemeinen Formel I a



25 oder gegebenenfalls ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsatz davon, 79 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 84 bis 99, insbesondere 88 bis 98,5 Gew.%, einer ungesättigten Säure der allgemeinen Formel II a



35 oder ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsatz davon, und 0,1 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1,8, insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.%, eines Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen wobei
X' (C₁-C₂₂)-Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Y,
Y' COCH₃, CH₂COOR², COCH₂CH₂COOH, CO-CH=CH-COOAlkyl, COOR², CH₂COCH₂COOR², CO-
40 CH=CH₂, SO₃H oder

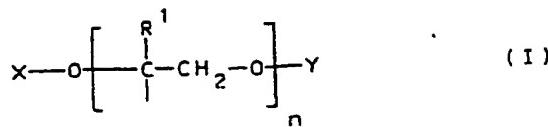


und R¹ bis R⁴ und n wie im Anspruch 1 definiert sind, unter den Bedingungen der Gelpolymerisation umgesetzt werden.

- 50 8. Verwendung der in den Ansprüchen 1 bis 7 beanspruchten Ppropfpolymerisate als Absorptionsmittel für Wasser und wässrige Lösungen.
9. Verwendung der in den Ansprüchen 1 bis 7 beanspruchten Ppropfpolymerisate gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Ppropfpolymerisate in Hygieneartikeln wie Windeln, Tampons oder Damenbinden eingesetzt werden.

55 Patentansprüche für folgenden den Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung hydrophiler, quellbarer Ppropfpolymerisate, die in statistischer Verteilung zu 0,5 bis 20 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I



zu 79 bis 99 Gew.% aus einer saure Gruppe enthaltenden Resten der allgemeinen Formel II



15 und zu 0,1 bis 2 Gew.% aus Resten eines Vernetzers, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, wobei
 X (C₁-C₂₂)-Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Y,
 Y COCH₃, CH₂COOR², COCH₂CH₂COOH,

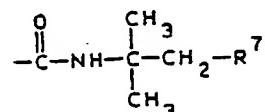


25 COOR², CH₂COCH₂COOR², CO- CH-CH₂-,

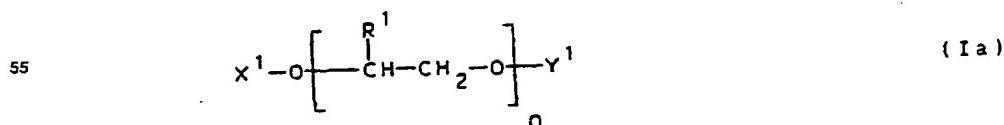
SO₃H oder



35 n 2 bis 300.
 R¹ Wasserstoff oder Methyl,
 R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder -Ethyl,
 R³ die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe, die Phosphonylgruppe, die gegebenenfalls mit Alkanol mit 1 bis
 40 4 Kohlenstoffatomen verestert sein kann, oder eine Gruppe der Formel



worin R⁷ für die Sulfonylgruppe oder die Phosphonylgruppe steht und R⁶ Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder
 50 die Carboxylgruppe bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 15, insbesondere 1 ,bis 10,5 Gew.%, einer Polyalkylenoxidverbindung der allgemeinen Formel Ia



oder gegebenenfalls ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsatz davon, 79 bis 99 Gew.%, vorzugsweise 84 bis 99, insbesondere 88 bis 98,5 Gew.%, einer ungesättigten Säure der allgemeinen Formel IIIa



10 oder ein Alkali-, Ammonium- oder Aminsatz davon und 0,1 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 0,1 bis 1,8, insbesondere 0,3 bis 1,5 Gew.%, eines Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen, wobei
 X' (C₁-C₂₂)-Alkyl, Aryl, Aralkyl oder Y,
 15 Y' COCH₃, CH₂COOR², COCH₂CH₂COOH, CO-CH=CH-COOAlkyl, COOR², CH₂COCH₂COOR², CO-CH=CH₂, SO₃H oder



und R' bis R⁴ und n wie oben definiert sind, unter den Bedingungen der Gelpolymerisation umgesetzt werden.

25 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ppropfpolymerisate in statistischer Verteilung zu bis 10,5 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I, zu 88 bis 98,5 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel II und zu 0,3 bis 1,5 Gew.% aus vernetzenden Strukturen bestehen.

30 3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und oder 2, da-durch gekennzeichnet, daß sich die Reste der allgemeinen Formel I hinsichtlich des Restes R' und/or der Zahl n voneinander unterscheiden.

35 4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in den Resten der allgemeinen Formel II R² Wasserstoff oder Methyl, R³ die Carboxylgruppe, die Sulfonylgruppe oder die Phosphonylgruppe und R⁴ Wasserstoff bedeuten.

40 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Resten der allgemeinen Formel II R² die Carboxylgruppe bedeutet.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich die vernetzenden Strukturen von Monomeren mit mindestens zwei Alkenylgruppen oder mindestens zwei Alkenoylgruppen, insbesondere von Trimethylolpropantriacylat, Tetraallyloxyethan oder Methylenbisacrylamid ableiten.

45 7. Verwendung der nach einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 6 hergestellten Ppropfpolymerisate als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Lösungen.

8. Verwendung der nach einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten Ppropfpolymerisate gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Ppropfpolymerisate in Hygieneartikeln wie Windeln, Tampons oder Damenbinden eingesetzt werden.

45

50

55



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) V röffentlichungsnummer: 0 400 283 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90104966.8

(61) Int. Cl.⁵: C08F 283/06, A61L 15/00

(22) Anmeldetag: 16.03.90

(30) Priorität: 07.04.89 DE 3911433

(71) Anmelder: CASSELLA Aktiengesellschaft
Hanauer Landstrasse 526
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.12.90 Patentblatt 90/49

(72) Erfinder: Engelhardt, Friedrich, Dr.
Hünfelder Strasse 20
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)
Erfinder: Riegel, Ulrich
Stelnäckerstrasse 6
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

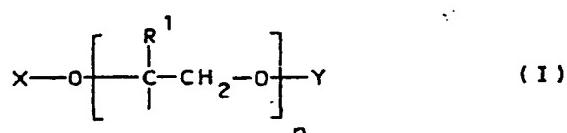
(54) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(74) Vertreter: Urbach, Hans-Georg, Dr. et al
Hanauer Landstrasse 526
W-6000 Frankfurt am Main 61(DE)

(56) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 08.01.92 Patentblatt 92/02

(52) Hydrophile quellfähige Ppropfpolymerisate, deren Herstellung und Verwendung.

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft hydrophile, quellbare Ppropfpolymerisate, die in statistischer Verteilung zu 0,5 bis 20 Gew.% aus Resten der allgemeinen Formel I



79 bis 99 Gew.% aus einer saure Gruppe enthaltenden Resten der allgemeinen Formel II



EP 0 400 283 A3

und 0,1 bis 2 Gew.% aus vernetzenden Strukturen, die aus Monomeren mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Doppelbindungen hervorgegangen sind, bestehen, wobei die Reste X, Y, R¹ bis R⁴ und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und die als Absorptionsmittel für Was ser und wäßrige Lösungen verwendet werden.



Eur päisches
Patentamt

**EUROPÄISCHER
RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 4966

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	WO-A-8 705 611 (MANUFACTURE DE PRODUITS CHIMIQUES PROTEX) " Ansprüche " - - -	1-7	C 08 F 283/06 A 61 L 15/00
X,P	EP-A-0 316 792 (CASSELLA AKTIENGESELLSCHAFT) " das ganze Dokument " - - -	1-9	
A	DE-A-3 401 813 (OKURA KOGYO K.K.) " Seite 9, Zeile 34 - Seite 10, Zeile 13; Ansprüche " - - -	1-7	
A	EP-A-0 003 235 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) " Ansprüche " - - - - -	1-7	
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)			
C 08 F			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	13 November 91	IRAEGL RETOLAZA E.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

- X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
- Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
- A: technologischer Hintergrund
- : nichtchriftliche Benennung
- P: Zwischenliteratur
- T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

D: In der Anmeldung angeführtes Dokument

L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument

&: Mitglied der gleichen Patentfamilie,
übereinstimmendes Dokument